

В.Г. Бурындин, В.В. Глухих, С.В. Томилова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ЦИКЛОЦЕПНОЙ СТРУКТУРЫ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Изучены некоторые закономерности соконденсации карбамида, формальдегида с мономерами циклического строения и установлено их влияние на функциональный состав и структуру КФО. Показано, что синтезированные таким способом КФС имеют циклоцепное строение и позволяют изготавливать малотоксичные ДСтП с уровнем эмиссии формальдегида из плит менее 10 мг/100 г плиты.

Карбамидоформальдегидные смолы КФС являются наиболее распространенным видом связующего среди всего объема синтетических смол (не менее 90%), используемых в промышленном производстве ДСтП. Прогнозируется, что в настоящее время и в ближайшем будущем за КФС сохранится приоритет как за основным видом связующих для получения древесных плит.

Это связано со следующими достоинствами КФС и связующих на их основе: низкая стоимость КФС по сравнению с другими термореактивными синтетическими олигомерами; наличие возможностей значительного увеличения объемов производства КФС; высокая скорость отверждения карбамидоформальдегидных связующих КС при повышенной температуре и вследствие этого большая производительность технологических линий по производству ДСтП.

Применение КФС в производстве ДСтП придает плитам и некоторые недостатки, из которых главным остается токсичность, обусловленная выделением из ДСтП формальдегида. Этот недостаток плит сдерживает рост объемов их применения, особенно в производстве мебели и в строительстве.

Общепризнанным считается, что химическое строение макромолекул карбамидоформальдегидного олигомера КФО, которое задается при их синтезе, определяет уровень выделения формальдегида из ДСтП. Поэтому решение задачи получения необходимого химического строения КФС при их синтезе позволяет решить проблему выделения формальдегида из готовых ДСтП.

По своей природе карбаминоформальдегидные смолы являются низкомолекулярными олигомерными продуктами поликонденсации карбамида с формальдегидом. Макромолекулы КФО в смолах имеют сложный функциональный состав, представляющий собой совокупность различных групп (метилольных, амидных, метиленметоксильных) и группировок (диметиленэфирных, амидометиленовых, циклических), и зависящий от многих факторов при синтезе смолы [1–3]: начального и общего мольного соотношения формальдегида (Ф) и карбамида (К) при их поликонденсации, типа и количества используемых катализаторов, температуры и продолжительности стадий синтеза и др. Так, например, в литературе известно [4, 5], что уменьшение начального мольного соотношения $\Phi : К$ увеличивает в готовом продукте количество метиленовых связей, при этом повышается стойкость смолы к гидролизу, а содержание свободного формальдегида в ней закономерно снижается.

В зависимости от условий синтеза смолы (главным образом рН и температуры) изменяется количество в ней метилольных групп. Метилольные группы обуславливают растворимость КФС в воде и образование водородных связей, вызывающих ассоциацию молекул смолы, кажущийся рост ее молекулярной массы и нарастание вязкости [6]. Обладая свойствами сольватированных растворов различной вязкости в связи со значительным содержанием в молекулах сильнополярных метилольных групп, связующие на основе КФС имеют высокую адгезию к древесине. Рядом авторов [2] отмечается линейная зависимость между массовой долей метилольных групп в КФС и прочностью при изгибе и растяжении перпендикулярно пласти ДСтП. Этот факт лишний раз подтверждает определяющую роль метилольных групп в формировании пространственной структуры полимера.

В работе [7] путем корреляции химической структуры жидких КФС, полученных при разных условиях, и свойств ДСтП на их основе исследовано влияние ступенчатого прибавления карбамида на прочность ДСтП и выделение формальдегида. Установлено, что с помощью уравнений, полученных в результате корреляции, можно по данным ЯМР ^{13}C предсказывать свойства отвержденных КФС.

Результаты большого цикла исследований, проведенных в УГЛТА, позволяют утверждать, что содержание метилольных групп в смолах и их мольное соотношение с суммарным содержанием первичных (ПА) и вторичных (ВА) амидных групп определяет токсичность плит, изготовленных с использованием этих смол. Получены количественные зависимости влияния параметров функционального состава КФС класса Е2 и Е1 на свойства ДСтП.

В основу настоящей работы положена гипотеза о возможности получения рациональных наборов функциональных групп КФО при синтезе КФС, которые обеспечивают смолам комплекс свойств, необходимых для изготовления экологически безопасных ДСтП по традиционным технологиям. Интерес представляет возможность синтеза КФС циклоцепного строения соконденсацией карбамида, формальдегида с производными карбамида циклического строения. Это было обусловлено тем, что по данным некоторых авторов [8], смолы циклоцепного строения обладают рядом ценных свойств по сравнению со смолами линейно-разветвленного строения, при этом в качестве основных достоинств отмечаются: малая токсичность, повышенная смешиваемость с водой, стабильность при хранении и высокие прочностные показатели отвержденных материалов. Однако до настоящего времени отсутствовали данные о влиянии состава КФС циклоцепного строения на свойства ДСтП при использовании их в качестве связующих.

КФС циклоцепного строения получали соконденсацией карбамида, формальдегида и циклического производного карбамида. Сомономеры вводили в различных количествах на стадии приготовления конденсационного раствора после загрузки формалина и карбамида, стадии щелочной конденсации и перед вакуум-сушкой. В качестве регулятора pH использовали натрий едкий и бензолсульфокислоту. В готовой КФС общее мольное соотношение формальдегида и карбамида равно 1,1.

В качестве сомономеров были использованы 1,3-диоксиметилен-5-N-β-оксизилентриазинон-2 (условное обозначение ДМТ), 1,3-диоксиметиленурон (условное обозначение ДМУ) и 5-N-β-оксизилентриазинон-2 (условное обозначение ОЭТ). ДМТ и ДМУ применялись в сополиконденсации в виде технических продуктов, а ОЭТ как чистое вещество. Синтез этих соединений осуществлен по методикам, приведенным в литературе [9–11]. Структура соединений подтверждена спектрами ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии [12, 13].

Технические продукты ДМТ и ДМУ, наряду с основным веществом, содержат метилольные производные карбамида, свободный формальдегид, воду и имеют следующие показатели свойств (табл.1).

Таблица 1

Показатели свойств технических ДМТ и ДМУ

Показатель	ДМТ	ДМУ
Массовая доля сухого остатка, %, не менее	40	60
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	6,5	6,5
Содержание циклов, %, не менее:		
– по методу ИКС	18,0	—
– по методу ЯМР ^1H	23,0	26,0
Вязкость условная по ВЗ-4, с, не менее	13	13
Предельная смешиваемость ДМТ с водой (по объему), не менее	1 : 20	1 : 20
Показатель преломления	1,405-1,410	—
Концентрация водородных ионов, pH	7,5-8,0	7,5–8,0

На основе синтезированных сомономеров получены модифицированные КФС путем введения ДМТр, ДМУ и ОЭТ на разных стадиях их синтеза, а также изучено влияние количества сомомера на функциональный состав смол. Результаты определения функционального состава КФС циклоцепного строения представлены в табл. 2, 3.

Физико-химические свойства полученных КФС приведены в табл. 4.

Установлено, что соконденсация формальдегида, карбамида и его циклических производных в присутствии этиленгликоля и его отсутствии обеспечивает следующие особенности свойств КФС:

введение циклических сомономеров на различных стадиях синтеза смол не приводит их гидролитической деструкции ни в щелочной, ни в кислой средах;

1) для смол марки КФС–ДМУ–Г:

- с увеличением количества диметилолуриновых группировок возрастает доля циклических структур в составе смолы (табл. 3), что свидетельствует о получении в процессе соконденсации смол со встроенными уриновыми циклами; при этом содержание третичного азота остается одинаковым, а содержание монометилкарбамида возрастает до 51 % мас.;
- возрастает массовая доля свободного формальдегида при количестве сомомера более 0,25 моль/моль карбамида (табл. 3); значение показателя желатинизации при 100°C носит колебательный характер;

Таблица 2
Содержание функциональных группировок в КФО, синтезированных соконденсацией с циклическими производными карбамида на разных стадиях синтеза КФС, по данным ИК–спектроскопии

Условное обозначение КФС	Содержание функциональных группировок и соединений в КФО, %, при модификации на стадиях											
	приготовления конденсационного раствора				щелочной конденсации				перед вакуум–сушкой			
	МГ	ТА	ММК	ЦС	МГ	ТА	ММК	ЦС	МГ	ТА	ММК	ЦС
КФС–контроль	13,0	28,0	31,0	—								
КФС–ДМУ–0,03	13	31	28	11,4	14	31	22	11,6	14	33	27	9,3
КФС–ДМТр–0,03	14	37	35	15,2	14	42	32	14,9	16	38	33	12,3
КФС–ОЭТ–0,03	13	31	28	9,4	13	36	26	9,2	11	37	33	11,2

Таблица 3
Содержание функциональных группировок в КФО, синтезированных соконденсацией с циклическими производными карбамида на стадии приготовления конденсационного раствора (моль/моль карбамида), по данным ИК-спектроскопии

Функциональные группы в КФО	КФС-ДМУ					КФС-ДМТр				
	0,03	0,05	0,15	0,25°	0,63°	0,03	0,05	0,08	0,03°	0,23°
МГ, %	14	17	15	14	20	14	12	14	14	10
ТА, %	34	27	28	32	30	34	36	30	33	35
ММК, %	38	32	46	45	51	35	30	26	35	27
ЦС, %	11,6	15,8	19,5	13,9	18,4					

* С добавлением этиленгликоля.

Таблица 4

Свойства КФС, полученных соконденсацией карбамида и формальдегида с производными карбамида циклического строения (1,3-N-оксиметилурон-2; 1, 3-N-оксиметил-5-N-β-оксиэтилтриазинон-2 или 5-N-β-оксиэтилтриазинон-2)

Условное обозначение образца оптомера	Свойства КФС				Время желатинизации при 100°C, с	Предельная смешиваемость воды со смолой
	Массовая доля сухого остатка, %	Массовая доля свободного формальдегида, %	Вязкость по ВЗ-4, с	Вязкость по ВЗ-4, с		
КФС-контроль	67,0	0,13	56	56	64	1
КФС-Г-контроль	68,0	0,28	75	75	79	4
КФС-ДМУ-003	66,6	0,15	51	51	73	1
КФС-ДМУ-005	66,0	0,13	29	29	90	4
КФС-ДМУ-015	64,0	0,20	17	17	82	1
КФС-ДМУ-Г-007	62,3	–	27	27	66	4
КФС-ДМУ-Г-025	68,7	0,07	–	–	83	4
КФС-ДМУ-Г-063	64,7	0,53	16	16	66	–
КФС-ДМТ-003	61,9	0,16	33	33	163	1
КФС-ДМТ-005	64,0	0,05	29	29	210	2
КФС-ДМТ-008	64,0	0,09	45	45	не отв.	1
КФС-ДМТ-Г-003	61,4	0,09	19	19	70	2
КФС-ДМТ-Г-012	65,1	–	23	23	не отв.	2
КФС-ДМТ-Г-023	68,8	0,26	26	26	не отв.	4
КФС-ОЭТ-003	67,8	0,08	77	77	78	1

Примечание. В принятом обозначении марок смол КФС-ДМУ, КФС-ДМУ-Г, КФС-ДМТ, КФС-ДМТ-Г, КФС-ОЭТ добавлен цифровой индекс, в котором арабские цифры указывают количество модификатора.

- введение ДМУ в больших количествах, в частности 0,63 моль/моль карбамида, неблагоприятно по причине ввода избыточного количества метиловых групп, большинство из которых не успевает прореагировать, либо остается незадействованными, что обуславливает высокую токсичность олигомеров. Это подтверждается результатами испытания физико-химических свойств (табл. 4) и данными ИК-спектроскопии (табл. 3);
- КФС-ДМУ-Г хорошо смешиваются с водой.

2) Результаты свойств смол КФС-ДМУ (табл. 4) свидетельствуют, что с увеличением количества вводимой добавки ДМУ наблюдаются следующие закономерности:

- по данным ИК-спектроскопии, содержание метиловых групп и третичного азота остается на одном уровне, а происходит нарастание доли монометилкарбамида и циклических структур в составе смолы (табл. 3), что, как и для КФС-ДМУ-Г, свидетельствует о формировании структуры смолы с включенными диметилуруновыми группировками;
- происходит увеличение массовой доли свободного формальдегида (при количестве добавки свыше 0,05 моль/моль карбамида) и времени желатинизации смолы при 100°C, при этом снижается условная вязкость образцов. Отсутствие этиленгликоля при синтезе приводит к снижению смешиваемости КФС с водой.

Установлено, что КФС-ДМУ-Г и КФС-ДМУ достаточно технологичны, при этом КФС-ДМУ имеют более высокое время желатинизации, чем КФС-ДМУ-Г. Наличие этиленгликоля при соконденсации с 1,3-N-оксиметилураном-2 оказывает замедляющее (блокирующее) действие на процесс циклизации, что проявляется в уменьшении количества циклов в составе КФС (табл. 3).

По данным ЯМР ^1H и ИК- спектроскопии в составе смол, полученных соконденсацией карбамида и формальдегида с ДМТ (или ОЭТ), присутствуют циклические структуры, что также свидетельствует об образовании КФС циклоцепного строения. Определение циклических структур в ряде случаев по данным ИК-спектров затруднено. С увеличением количества диметилотриазиноновых группировок наблюдается тенденция к снижению содержания третичного азота и монометилкарбамида, при этом содержание метиловых групп не изменяется. Использование в качестве сомономера 5-N- β -оксиэтилтриазинона-2 не оказывает существенного влияния на функциональный состав КФС.

Синтез КФС при совместном добавлении диметилотриазинона и этиленгликоля обеспечивает следующие результаты свойств смол:

- содержание свободного формальдегида в олигомере возрастает с увеличением количества вводимых диметилотриазиноновых группировок;
- при количестве ДМТ в составе КФС 0,12 моль/моль карбамида и выше отверждение при 100°С не наступает;
- смолы, полученные совместной конденсацией карбамида, формальдегида и ДМТ с добавлением этиленгликоля, достаточно стабильны при хранении, хорошо смешиваются с водой.

Установлено, что в случае соконденсации карбамида и формальдегида с ДМТ без этиленгликоля с увеличением количества добавки содержание свободного формальдегида в КФС уменьшается. Время желатинизации смол при 100°С с увеличением количества ДМТ до 0,05 моль/моль карбамида резко возрастает с образованием пасты, при больших количествах модификатора – 0,08 моль/моль карбамида и выше смола не отверждается вообще. Основная причина этого видится в содержании свободного моноэтаноламина при получении технической смеси раствора ДМТ, который, как показали ранее проведенные исследования на кафедре технологии переработки пластмасс, при добавлении его в состав готовых КФС замедляет процесс желатинизации, а при больших количествах не позволяет смоле отвердиться вообще.

Использование в качестве сомономера 5-N-β-оксиптилтриазинона-2 по сравнению с технической смесью, содержащей 1,3-N-β-диоксиметил-5-N-окси-этилтриазинон-2, позволяет снизить время желатинизации КФС. Смешиваемость смол с водой, полученных с разными сомономерами без этиленгликоля, остается низкой.

С целью оценки свойств полученных КФС циклоцепного строения были изготовлены однослойные ДСтП и проведено определение их физико-механических свойств и выделение формальдегида (рис. 1–3).

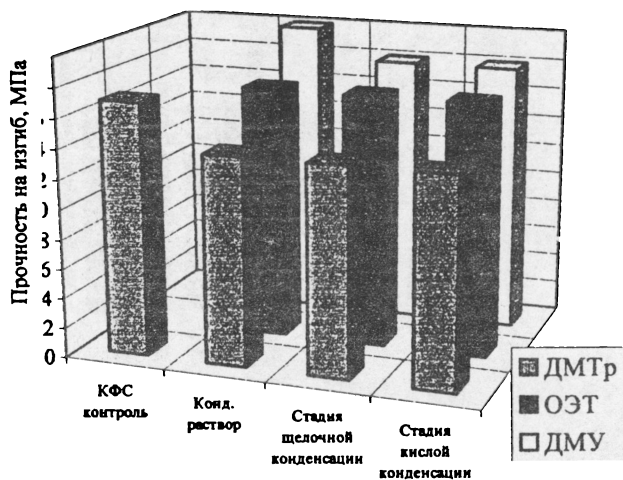


Рис.1. Зависимость прочности на изгиб ДСтП от циклоцепного строения КФС, полученного при введении сомономера на разных стадиях синтеза

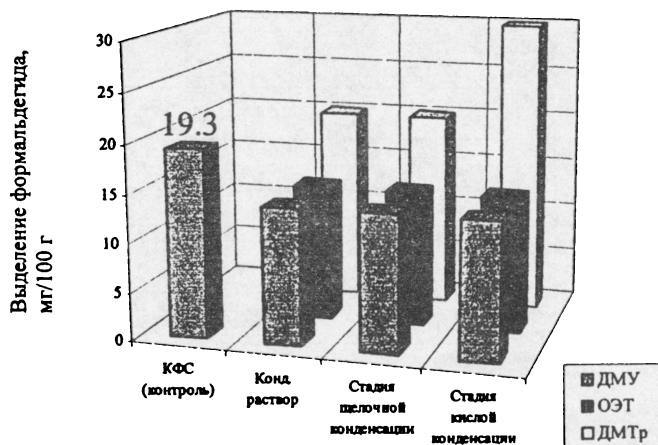


Рис. 2. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от циклоцепного строения КФС, полученного при введении сомономера на разных стадиях синтеза

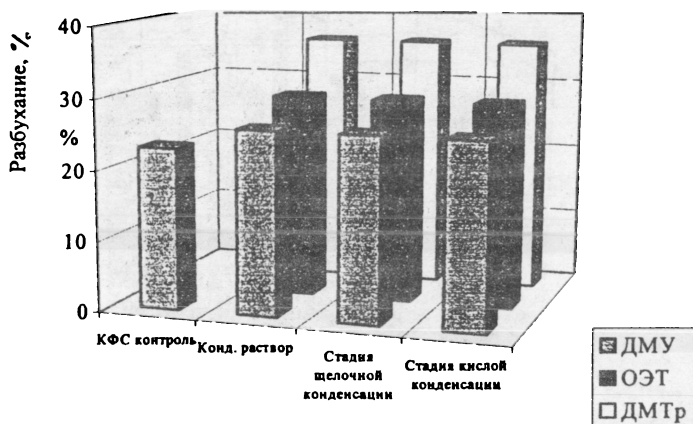


Рис. 3. Зависимость разбухания ДСтП от циклоцепного строения КФС, полученного при введении сомомера на разных стадиях синтеза

Анализ свойств ДСтП показал, что введение диметилолуруновых структур в количестве от 0,03 до 0,25 моль/моль карбамида позволяет снизить выделение формальдегида из ДСтП независимо от наличия этиленгликоля в составе КФС (рис. 4).

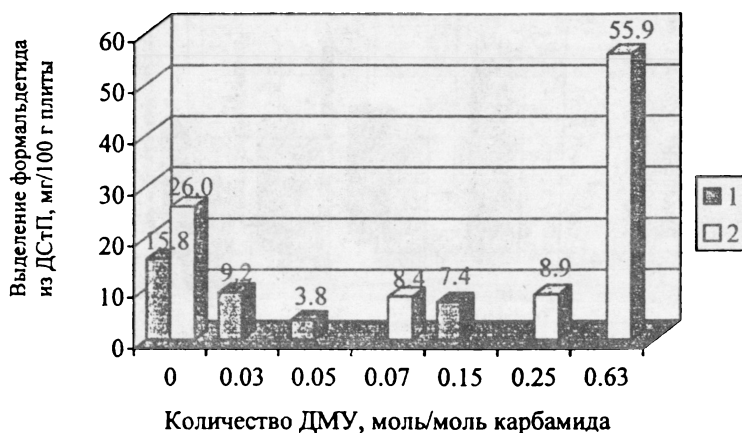


Рис. 4. Зависимость выделения формальдегида из ДСтП от количества 1,3-N-оксиметилурана-2 при синтезе КФС:
1 -КФС-ДМУ; 2-КФС-ДМУ-Г

Добавление ДМУ в больших количествах неблагоприятно по причине ввода избыточного количества метилольных групп, большинство из которых не успевает прореагировать, либо остается незадействованными, что обуславливает высокую токсичность ДСтП при использовании синтезированных КФС в качестве связующих.

Прочность плит на основе КФС с добавлением 1,3-N-оксиметилурана-2 находится на уровне контроля, независимо от количества сомомера и наличия в составе смолы этиленгликоля.

Разбухание ДСтП с использованием смолы КФС-ДМУ-Г снижается по сравнению с КФС-ДМУ (рис. 5).

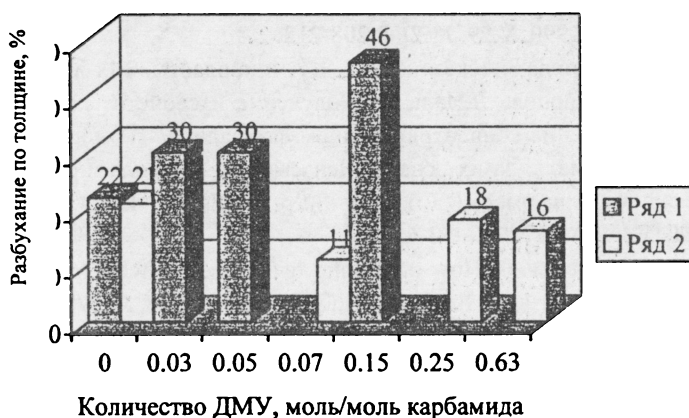


Рис. 5. Зависимость разбухания ДСтП по толщине от количества 1,3-N-окси-метилурана-2 при синтезе КФС:
1 - КФС-ДМУ; 2 -КФС-ДМУ-Г

Уменьшение величины показателя обусловлено совместным присутствием ДМУ и этиленгликоля при синтезе КФС и находится на одном уровне в диапазоне количества ДМУ от 0,07 до 0,63 моль/моль карбамида. В случае отсутствия этиленгликоля в составе олигомера при количестве 1,3-N-оксиметилурана-2 более 0,05 моль/моль карбамида разбухание плит по толщине возрастает (рис. 5). Водопоглощение ДСтП на основе КФС-ДМУ и КФС-ДМУ-Г находится на уровне контрольных значений.

Таким образом, установлено, что совместной конденсацией карбамида, формальдегида и 1,3-N-оксиметилурина-2 в количестве 0,05 моль/моль карбамида возможно получение КФС, позволяющих изготавливать ДСтП класса Е0. При этом получаемые плиты относятся к классу П-Б по показателю разбухания по толщине за 24 часа.

Литература

1. Schriever E., Roffael E. Veränderung von formaldehydarmen UF-Harzen bei der Alterung// Adhasion, 1988. V.32. № 5. S.19-20, 23-24.
2. Kim M.G., Ammos L.W. Quantitative Carbon-13 NMR study of Urea-Formaldehyde resins relation to the formaldehyde emission levels// Ind. Eng. Chem. Res., 1990, V.29. № 2. P.208-212.
3. Вирпша З., Бжезиньский Я. Аминопласты. М.: Химия, 1973. 344 с.
4. Смирнова Л.Н. и др. Получение и свойства карбамидоформальдегидных смол на концентрированном формалине/ Термореактивные олигомеры и материалы на их основе. Ненасыщенные полиэферы и аминформальдегидные олигомеры/ Сб. науч. тр. НИИПМ НПО "Пластмассы". М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 53-61.
5. Myers G.E. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: a literature critique// Forest. Prod. J., 1984. № 5. P. 35-41.
6. The chemical structure of UF resins/ R.M.Rammon, W.E.Jonhs, J.Magnuson, A.K.Dunker// J. Adhes, 1986. V. 19. P. 115-135.
7. Ferg E.E., Pizzi A., Levendis D.C. Correlation of particleboard strength and formaldehyde emission with urea step additions and ¹³C NMR of UF resins. Holsforsch. und Holzverwent, 1993. V. 45. №5. P. 88-92.
8. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1988. 24 с.
9. Пат. 1133386 ФРГ. Способ получения смесей, состоящих из 1,3-ди-метилол-5-алкилгексогидро-1, 3, 5-триазиновых соединений и метилол-мочевин/ Th. Böhme K.G.; заявл. 20.01.60, опубл. 21.03.63. РЖХ, 10Н120П, 1964.
10. Пат. 1118786 ФРГ. Способ получения 1, 3-диметилол-5-алкилгекса-гидро-1, 3, 5-триазинона-2 / Th. Böhme K.G.; опубл. 20.06.62. РЖХ, 15Н147П, 1963.
11. Заявка 6818, Япония. Способ получения производных диметилурина. Заявл. 11.05.67, опубл. 9.03.70. РЖХ, 9Н205П, 1971.

12. Изучение строения мочевиноформальдегидных смол методом ЯМР ^1H / И.Я.Слоним, С.Г.Алексеева, Я.Г.Урман и др.// Высокомолекул. соед., сер.А, 1978. Т. 20. № 6. С.1418-1426.

13. Кристьянсон П.Г., Сюльд Т.Ф., Суурпере А.О. Сокоонденсация формальдегида с мочевиной и аминами/ Труды Таллинского политехнического ин-та, 1988. № 677. С.3-13.

УДК 678.632 +674

В.М. Балакин, Н.И. Коршунова, Н.М. Мухин,
Е.В.Хлопова
(Уральский государственный лесотехнический
университет)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ФЕНОЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ДРЕВЕСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Изучена возможность использования в качестве фенольного сырья при синтезе ФФС технических фенолов, выделенных из растворов фенолятов натрия, полученных обработкой суммарной фенолсодержащей фракции (фенольная, нафталиновая, поглотительная) каменноугольной смолы гидроксидом натрия. Определены состав сырья и оптимальные условия синтеза фенолоспиртов на основе технических фенолов и фенольных фракций. Показано, что ФФС из технических фенолов могут использоваться в качестве связующих древесных композиционных материалов.

Для удовлетворения дефицита синтетического фенола, а также рационального использования ресурсов фенолов, содержащихся в каменноугольной смоле коксохимического производства, предлагается в качестве фенольного сырья при синтезе фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) использовать фенолсодержащие фракции смолы [1,2].

Ранее [1,2] была проведена серия экспериментов по синтезу ФФО резольного типа с использованием в качестве фенольного сырья фенольной каменноугольной фракции и определены технологические параметры синтеза, разработаны способы очистки полученных продуктов конденсации (форконденсатов) от фенольного масла, легких пиридиновых оснований и нафталина. Определен оп-